

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-230394

(43)Date of publication of application : 07.09.1993

(51)Int.Cl.

C09C 3/06

A61K 7/02

(21)Application number : 04-031930

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 19.02.1992

(72)Inventor : SAKAGUCHI MIKIO  
WADA HIROKO

(54) COMPLEX EXTENDER PIGMENT AND COSMETIC CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject pigment useful for cosmetic, having excellent covering ratio and transparency on skin, high ultraviolet light protecting effects by successively coating the surface of lamellar or spherical extender pigment with a titanium oxide layer and a zinc oxide layer.

**CONSTITUTION:** The surface of lamellar or spherical extender pigment is coated with (A) a layer composed of titanium oxide or zirconium oxide and the surface of the layer A is provided with (B) a layer composed of zinc oxide in 15-150nm total thickness of the layers A and B in a weight ratio of titanium oxide or zirconium oxide/zinc oxide of 0.02-2 to give the objective pigment. The pigment, for example, is obtained by suspending extender pigment in a solution of titanium tetraethoxide in an alcohol, heating, adding water to the solution, hydrolyzing to give pigment coated with titanium oxide, then suspending the pigment in a solution of zinc acetylacetate in an alcohol, heating, adding water to the solution and hydrolyzing.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-230394

(43)公開日 平成5年(1993)9月7日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 C 3/06	P B T	6904-4J		
A 6 1 K 7/02	P	9165-4C		

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-31930

(22)出願日 平成4年(1992)2月19日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 阪口 英吾夫

和歌山県和歌山市西浜1128-34

(72)発明者 和田 裕子

和歌山県和歌山市砂山南1-3-9-102

(74)代理人 弁理士 有賀 三郎 (外2名)

(54)【発明の名称】 複合体質顔料及びこれを含有してなる化粧料

(57)【要約】

【構成】 板状又は球状の体質顔料表面に、酸化チタン又は酸化ジルコニウム からなる第1層を形成し、更にこの第1層表面に酸化亜鉛からなる第2層を形成し、第1層と第2層の厚みの合計が15～150nmであり、かつ酸化チタン又は酸化ジルコニウム / 酸化亜鉛の重量比が0.02～2.0の範囲である複合体質顔料及びこれを含有してなる化粧料。

【効果】 本発明の複合体質顔料は、皮膚上での分散性が良好なため被覆率に優れ、かつ塗布した場合の透明性にも優れ、しかも高い紫外線吸収能を有するものである。従って、これを含有してなる本発明の化粧料は、紫外線防御効果に優れたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 板状又は球状の体質顔料表面に、酸化チタン又は酸化ジルコニウム からなる第1層を形成し、更にこの第1層表面に酸化亜鉛からなる第2層を形成し、第1層と第2層の厚みの合計が15～150nmであり、かつ酸化チタン又は酸化ジルコニウム / 酸化亜鉛の重量比が0.02～2.0の範囲である複合体質顔料。

【請求項 2】 請求項 1記載の複合体質顔料を含有してなる化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、体質顔料表面が、酸化チタン又は酸化ジルコニウム 及び酸化亜鉛によって順次積層被覆された複合体質顔料に関し、更に詳細には、紫外線防御効果を有し、皮膚上での被覆率及び透明性に優れ、化粧料として有用な複合体質顔料及びこれを含有してなる化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、日焼け止め化粧料には、有機系の紫外線吸収剤をはじめ、超微粒子酸化チタン、酸化亜鉛等の無機粉体が使用されている。しかしながら、有機系の紫外線吸収剤は皮膚への安全性に問題があり、また紫外線吸収剤のある無機粉体は粒径が小さいために凝集し易く、皮膚上に塗布した場合、透明性に欠け、しかも皮膚上で均一に分散し難いという欠点があった。

【0003】 一方、無機粉体上に金属酸化物を積層させた顔料としては、既に、チタン酸化物とケイ素、アルミニウム、亜鉛の酸化物（特開平1-158077号公報）、酸化チタンと酸化アルミニウム（特開平2-16168号公報）、金属酸化物と酸化銀（特開平1-209324号公報）、二酸化チタン又はその他の酸化物とマンガンの酸化物（特開昭58-149958号公報）等を積層させたものが知られている。しかしながら、これらはいずれも有色パール顔料としての機能を目的としたものであり、また色彩、光沢を有するため、日焼け止め化粧料に使用するには不都合であり、しかもその紫外線防御能も低いものであった。

【0004】 従って、優れた紫外線防御効果を有し、化粧料に配合するのに好適な顔料が望まれていた。

【0005】 かかる実情において、本発明者らは鋭意研究を行った結果、体質顔料表面を酸化チタン又は酸化ジルコニウム 及び酸化亜鉛を特定の厚みで順次積層被覆すれば、皮膚上での被覆率及び透明性に優れ、しかも高い紫外線防御効果を有する顔料が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0006】 すなわち、本発明は、板状又は球状の体質顔料表面に、酸化チタン又は酸化ジルコニウム からなる第1層を形成し、更にこの第1層表面に酸化亜鉛からなる第2層を形成し、第1層と第2層の厚みの合計が15～150nmであり、かつ酸化チタン又は酸化ジルコニウ

ム / 酸化亜鉛の重量比が0.02～2.0の範囲である複合体質顔料及びこれを含有してなる化粧料を提供するものである。

【0007】 本発明で用いられる板状又は球状の体質顔料としては特に制限されないが、板状粉体としては、例えばマイカ、タルク、セリサイト等が挙げられ、球状粉体としては、例えばシリカ、アルミナ、ジルコニア等を使用することができる。これらの体質顔料は、平均粒径が0.1～50 $\mu$ mのもの好ましい。0.1 $\mu$ m未満では皮膚上での被覆率が均一にならず皮膚に局在化し、また50 $\mu$ mを超えると使用感に劣るので好ましくない。なお、本発明において、粒径とはレーザ回折式粒度分布測定装置（堀場製作所製LA500）のよる面積基準の平均粒径をいう。

【0008】 第1層を形成する酸化チタン又は酸化ジルコニウム としては、屈折率が2.0～3.0のものが好ましい。屈折率が2.0未満では紫外線の散乱効果が小さく、3.0を超えると透明感に欠けるので好ましくない。これらのうち、白色度、安全性等の観点から特にチタンの金属酸化物が好ましい。

【0009】 本発明において、体質顔料表面への第1層の酸化チタン又は酸化ジルコニウム 及び第2層の酸化亜鉛の被覆方法としては、特に制限されず、種々の方法により行うことができる。例えば、第1層の酸化チタン又は酸化ジルコニウム を被覆させるには、原料として、金属アルコキシド又はアセチルアセトン金属塩を用い、これらのアルコール溶液中に、体質顔料を懸濁させた後、加温、濃縮し、この溶液中に水を滴下して加水分解させる。次いで、得られた生成物をろ過、洗浄、乾燥した後、被覆物が水酸化物である場合は、焼成を行えばよい。また、第1層を被覆した後、第2層の酸化亜鉛を被覆させるには、例えば亜鉛アセチルアセトネートをアルコール中に溶解し、この溶液中に水を滴下して、加水分解させ、得られた生成物をろ過、洗浄後、乾燥すればよい。

【0010】 第1層の酸化チタン又は酸化ジルコニウム 及び第2層の酸化亜鉛の被覆粒子径としては、5～100nmであることが好ましい。被覆粒子径が5nm未満では光の散乱が大きくなり、紫外線吸収能が低下し、また、100nmを超えると、比表面積の減少により、紫外線吸収能が低下するので好ましくない。

【0011】 また、本発明の複合体質顔料は、第1層と第2層の厚みの合計が15～150nmであり、かつ酸化チタン又は酸化ジルコニウム / 酸化亜鉛の重量比が0.02～2.0の範囲であることが必要である。これらの値未満では充分な効果が得られず、またこれらの値を超えると透明性が低下するので好ましくない。更に、体質顔料に対する第1層の酸化チタン又は酸化ジルコニウムの被覆量は0.2～20重量%、第2層の酸化亜鉛被覆量は10～600重量%であることが好ましい。

【0012】なお、被覆層の厚みは顔料を樹脂中に包埋し、断面が現れるよう薄片を作成し、透過型顕微鏡でその断面を写真撮影し、計測することができる。また、酸化亜鉛被覆量は、顔料を希塩酸中に懸濁、超音波分散後ろ過し、得られたろ液中の亜鉛量を定量することにより決定することができ、同様に酸化チタン又は酸化ジルコニウム被覆量は顔料を熱濃硝酸中に懸濁、超音波分散後ろ過し、得られたろ液中のチタン又はジルコニウム量を定量することにより決定することができる。

【0013】このようにして得られる本発明の複合体質顔料は、紫外線防御効果を有し、皮膚上での被覆率及び透明性に優れるため、化粧料に好適に使用することができる。

【0014】本発明の化粧料は、前記複合体質顔料を配合し、通常の方法に従って製造することができる。ここで、複合体質顔料の配合量は、全組成中に1〜90重量％、特に2〜80重量％の範囲であることが好ましい。

【0015】また、本発明の化粧料には、必須成分の複合体質顔料の他に必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で各種オイル、界面活性剤、他の粉末、水溶性高分子、防腐剤、着色剤、色素、香料、保湿剤、紫外線吸収剤、水等の一般に化粧品に配合される原料を配合することができる。

【0016】なお、本発明の化粧料としては、ファンデーション、粉おしろい、固形おしろい、頬紅、アイシャドウ、口紅、アイライナー等のメークアップ化粧料及びクリーム、乳液等の基礎化粧料等いずれも挙げることができる。その形態は粉末状、ケイク状、乳化状、オイル状、ゲル状等幅広く適用可能である。

【0017】

【発明の効果】本発明の複合体質顔料は、皮膚上での分散性が良好なため被覆率に優れ、かつ塗布した場合の透明性にも優れ、しかも高い紫外線吸収能を有するものである。従って、これを含有してなる本発明の化粧料は、紫外線防御効果に優れたものである。

【0018】

【実施例】次に、実施例を挙げ、本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

表1に示す複合体質顔料を製造し、紫外光透過率及び透明度について評価した。結果を表1に示す。

（製法）チタンテトラエトキシド又はジルコニウムエトキシド、0〜5.5gを溶解させた300mlのイソプロピルアルコール溶液中に、体質顔料を2g懸濁させ、80℃に加温後、イソプロピルアルコール700mlに水140mlを添加してその後2時間熟成させて、酸化チタン又は酸化ジルコニウム被覆顔料を得た。得られた顔料は700℃で1時間焼成した。更に、この顔料2gを亜鉛アセチルアセトネート0〜4.0gを溶解した400mlのエタノール溶液中に懸濁させ、80℃に加温、遠隔後、100ml/hの速度で、水を3時間滴下し、2時間の熟成を行い、複合体質顔料を得た。

（評価方法）顔料濃度が13.5％となるように顔料をシリコンオイルと均一に混練した後、ガラス板上にアプリケーターを用いて10 $\mu$ mの塗膜を形成し、その紫外光透過率から紫外光透過率を、ヘイズメーターによる透過率からその透明度を求めた。

【0019】

【表1】

試料名	体質材料 (μm)	第一層 金膜厚	第二層 膜厚	膜厚 (nm)	透過率 (%)	透過率 (%)
1	マイカ 8.0	110 1.3	29.6	56	0.084	25
2	マイカ 8.5	110 5.1	31.2	71	0.16	25
3	マイカ 8.0	110 9.7	18.6	57	0.52	26
4	球状シリカ 4.5	110 11.2	32.3	88	0.34	23
5	マイカ 12.0	110 19.7	19.6	77	1.01	25
6	マイカ 12.0	110 19.6	30.3	93	0.65	24
1	マイカ 12.0	110 36.4	4.9	65	7.22	36
2	マイカ 8.6	110 2.7	5.3	11	0.39	54
3	マイカ 12.0	110 38.8	48.1	183	0.78	33
4	マイカ 12.0	110 0.3	31.1	68	0.01	37
5	球状シリカ 2.5	110 0.6	59.9	83	0.01	34
6	マイカ 12.0	110 10.1	2.1	73	4.81	42

【0020】表1の結果から明らかなように、本発明の複合体質材料は、紫外線防御効果及び透明性に優れるものであった。

#### 【0021】実施例2

次の組成の紫外線防御化粧料（クリームタイプ）を常法により製造した。

(成分)	(重量%)
イソステアリルグリセリンエーテル	2.0
スクワラン	9.0
ジカプリリン酸ネオペンチルグリコール (エステモールN-01, 日清製油(株)製)	9.0
パルミチン酸デキストリン (レオパールKL, 千葉製粉(株)製)	1.0
硫酸マグネシウム	0.7
メチルパラベン	0.2
86%グリセリン	5.0

イオン交換水  
複合体質顔料（本発明品1）

【0022】実施例3

複合体質顔料を本発明品2に代える以外は実施例2と同様にして、紫外線防御化粧料を製造した。

【0023】比較例1

複合体質顔料を比較品1に代える以外は実施例2と同様にして、紫外線防御化粧料を製造した。

【0024】比較例2

複合体質顔料を比較品4に代える以外は実施例2と同様にして、紫外線防御化粧料を製造した。

【0025】試験例

実施例2、3及び比較例1、2の紫外線防御化粧料について、皮膚上でのSPF値を測定した。結果を表2に示す。

（測定方法）人の背部に試料を2mg/cm<sup>2</sup> 当たり塗布し、塗布部に類似太陽光線を時間の長さを変えて数ヶ所照射する。未塗布部位（control）も同様に照射する。翌日、約16～24時間後、红斑（赤み・日焼けの指標となる）を判定し、塗布部、未塗布部位の最小红斑の出現する時間（わずかな红斑を認めた時間）を決定

58.1  
15.0

し、下記式に従ってSPF値を算出する。

SPF値=塗布部の最小红斑時間/未塗布部の最小红斑時間

【0026】

【表2】

試料名	SPF
実施例2	3.5
実施例3	3.2
比較例1	2.2
比較例2	1.7

【0027】本発明の化粧料は、複合体質顔料が皮膚に局在せず、皮膚上に均一に分散するため、被覆率が高く、そのSPF値も高かった。また、透明性、使用感も従来の同タイプの化粧料に較べ、優れるものであった。